

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-220514

(43)Date of publication of application : 13.09.1988

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

C30B 25/02

C30B 29/48

H01L 33/00

(21)Application number : 62-053428

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 09.03.1987

(72)Inventor : SHIBATA NORIYOSHI
MAEBOTOKE SAKAE
TOMARU AKIRA
OKI AKIRA**(54) COMPOUND SEMICONDUCTOR FILM AND MANUFACTURE THEREOF****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a P-type conductivity IIb-VIb compound semiconductor film having high quality by adding one element selected from a group consisting of Cu, Ag and Au as group Ib elements in the element periodic table as an impurity.

CONSTITUTION: A compound containing a group IIb, a compound containing a group VIb and a hydrocarbon group compound or a chelate compound containing a group Ib as an impurity introduced to a compound semiconductor as the raw gases of the compound semiconductor are admitted into a reaction vessel in the vapor phase, and a IIb-VIb compound semiconductor film is grown through a chemical vapor phase reaction. The IIb-VIb compound semiconductor film as a compound semiconductor film displays P-type conductivity because it includes one kind of Cu, Ag and Au as group Ib elements as the impurity. ZnS, ZnSe, CdS and CdSe can be cited concretely as the combination of IIb-VIb. Accordingly, the P-type conductivity compound semiconductor film having high quality is acquired.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-220514

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)9月13日

H 01 L 21/205
C 30 B 25/02
29/48
H 01 L 33/00

7739-5F
Z-8518-4G
8518-4G
7733-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑤ 発明の名称 化合物半導体膜およびその製造方法

① 特 願 昭62-53428

② 出 願 昭62(1987)3月9日

⑦ 発 明 者 柴 田 典 義 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内
⑦ 発 明 者 前 佛 栄 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内
⑦ 発 明 者 都 丸 暁 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内
⑦ 発 明 者 大 木 明 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内
⑧ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号
⑧ 代 理 人 弁理士 澤井 敬史

明 細 書

1. 発明の名称

化合物半導体膜およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 格子定数において整合性を有する半導体基板上の、元素周期表Ⅱb族元素であるZnおよびCdよりなる群と、

元素周期表Ⅴb族元素であるS, SeおよびTeよりなる群から、それぞれ選ばれた一の元素の組み合わせからなる単結晶性の化合物半導体膜であって、

元素周期表Ⅰb族元素であるCu, AgおよびAuよりなる群から選ばれた一の元素が不純物として添加されていることを特徴とする化合物半導体膜。

- (2) 反応容器内に元素周期表Ⅱb族元素であるZnおよびCdよりなる群から選ばれた一の元素を含む化合物および

元素周期表Ⅴb族元素であるS, Seおよび

Teよりなる群から選ばれた一の元素を含む化合物を気相で導入し、

前記反応容器内で熱分解して、該容器内に設置した基板上にⅡb-Ⅴb族化合物半導体膜を製造する方法において、上記原料に加えて元素周期表Ⅰb族元素であるCu, AgおよびAuよりなる群から選ばれた一の元素を含む化合物を気相で導入し、

前記Ⅰb族元素を添加したⅡb-Ⅴb族化合物半導体膜を製造することを特徴とする化合物半導体膜の製造方法。

- (3) Ⅴb族元素を含む原料が、Ⅱb族元素を含む原料に対して過剰に供給されることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の化合物半導体膜の製造方法。

- (4) Ⅰb族元素を含む化合物が、常温常圧で固体であり、昇華性を有することを特徴とする特許請求の範囲第2項又は第3項記載の化合物半導体膜の製造方法。

- (5) Ⅰb族元素を含む化合物が、メチル基、ヘキ

シニル基，イソブテニル基，シクロペンタジエニル基からなる群から選ばれた一の基を有するⅡb族元素の炭化水素化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第2項，第3項，第4項いずれか記載の化合物半導体膜の製造方法。

(6) Ⅱb族元素を含む化合物が、メチル基，ヘキシニル基，イソブテニル基，シクロペンタジエニル基からなる群から選ばれた一の基を有するⅡb族元素の炭化水素化合物と、アミンあるいはフォスフィンとの錯体であることを特徴とする特許請求の範囲第2項，第3項，第4項いずれか記載の化合物半導体膜の製造方法。

(7) Ⅱb族元素を含む化合物が、ポルフィリン，フタロシアニンおよびテトラシアノキノジメタン(TCNQ)からなる群から選ばれた一とCuの金属キレート化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第2項，第3項，第4項いずれか記載の化合物半導体膜の製造方法。

- 3 -

していたが、この方法では化合物半導体結晶中でⅡb族元素をⅡb族元素で置き換えるために、置き換えの際に余分のⅡb族元素の空孔ができやすく、生成した空孔は電気的にドナーとして作用し、添加したⅡb族元素がアクセプタとして作用することをさまたげる、いわゆる補償効果が発生することが知られている。この補償効果のために、化合物半導体は電気的に高抵抗となり、結果的にp型伝導性が得られないという欠点があった。したがってⅡb族元素を添加する従来法ではp型伝導性を実現することは極めて困難であった。

本発明は、このような従来技術の欠点を解決し、高品質のp型伝導性のⅡb-Ⅱb族化合物半導体膜を提供し、該膜を容易に成長しうる製造方法を提供しようとするものである。

〔問題を解決するための手段〕

上記目的は、化合物半導体の原料ガスであるⅡb族を含む化合物とⅡb族を含む化合物、および化合物半導体に導入する不純物であるⅡb族を含む炭化水素系化合物あるいはキレート化合物を、キ

- 5 -

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、元素の周期表Ⅱb族およびⅡb族元素よりなる化合物半導体膜とその製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、青色発光材料として注目されているZnS, ZnSeなどの化合物半導体膜を製造する方法として、有機金属化学気相成長法(MOCVD法)と呼ばれる方法が多く採用されるようになった。

このMOCVD法では、例えばジメチル亜鉛 $[(CH_3)_2Zn]$ などの周期表Ⅱb族元素を含む有機金属化合物を気相熱分解し、セレン化水素(H_2Se)などのⅡb族元素を含む化合物と反応させることによって、ZnSeなどのⅡb-Ⅱb族化合物半導体膜を基板上に成長させていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

Ⅱb-Ⅱb族化合物においてp型伝導性を有する化合物半導体膜を得るためには、原料ガス中にⅡb族元素であるN, PまたはAsを含む化合物を添加

- 4 -

キャリアガス(例えば水素ガス)によって気相で反応容器内に導入し、化学気相反応によってⅡb-Ⅱb族化合物半導体膜を成長させることにより達成できる。本発明の化合物半導体膜では、結晶中でⅡb族元素をⅡb族元素で置き換えるためⅡb族元素空孔の発生が抑制され、また置き換えの際に余分のⅡb族元素の空孔が発生してもⅡb族元素の空孔はアクセプタとして作用するため添加したⅡb族元素がアクセプタとして作用することを何らさまたげない。

〔作用〕

本発明の化合物半導体膜のⅡb-Ⅱb族化合物半導体膜であり、Ⅱb族元素であるCu, Ag, Auのうちの一種を不純物として含有することによりp型伝導を示す。Ⅱb-Ⅱbの組み合わせとしてはZnS, ZnSe, CdS, CdSeを具体的に挙げることができる。

本発明の化合物半導体膜の製造方法において、導入する不純物であるⅡb族元素を含む炭化水素化合物としては、Ⅱb族元素がCu, Ag, Auのうちいずれかであり、かつアルキル基が、メチル，ヘキシニル，イソブテニル，シクロペンタジエニル基

- 6 -

のうちいずれかである炭化水素化合物を用いることが望ましい。また上記Ⅰb族元素を含む炭化水素化合物の熱分解反応を容易にするために、アミンあるいはフォスフィンと錯体を形成している炭化水素化合物を用いることも好ましい。そして、Ⅰb族を含む化合物として、銅ポリフル、銅フタロシアニン、銅TCNQなどの金属キレートを用いることもできる。これらの化合物は、いずれも常温常圧で固体であり、昇華性を有するために容器中に収容して融点又は分解点以下の温度に加熱して昇華させキャリアガスにより反応容器へ輸送できる。

〔実施例〕

第1図は本実施例において使用したZnSe化合物半導体の単結晶膜の製造装置の構成を示す系統図である。図において、ZnSe化合物半導体を構成するZn元素を含む原料である液体のジエチル亜鉛 $[(C_2H_5)_2Zn]$ が封入されているバブラー容器5内に、ガス流量コントローラ7により流量調節された水素ガス14をバブリングさせることにより、ジエチル亜鉛を所要量含む水素ガスを形成し、こ

— 7 —

は～5%まで許容され、InP、Si等が基板として使用可能である。このZnSe単結晶の形成において、ドーピング化合物であるシクロペンタジエニル銅・トリフェニルフォスフィン錯体は常温・常圧で昇華性のある固体であり、容器7を加熱しながらガス流量コントローラ10を通った水素ガスを容器7中を通過させるだけでドーピング化合物の蒸気を含んだガスが容易に得られるので、容器7の温度を一定に保ちかつガス流量コントローラ10でガス流量を精密にしかも容易に制御することが可能である。

ここで、原料錯体中のシクロペンタジエニル銅はZnSe単結晶膜の成長温度(約300～500℃)の領域で容易に熱分解することができるが、一方錯体中のトリフェニルフォスフィンを上記温度領域ではほとんど熱分解せずに排気されるため、銅を選択的に添加することができる。

以上説明した化合物半導体の単結晶膜成長装置を用い、5℃の温度のジエチル亜鉛のバブラー容器5を通過した2500/分の水素ガスと、120℃

— 8 —

れに不純物添加用のドーピング化合物として、銅の有機金属化合物の一種であるシクロペンタジエニル銅 (C_5H_5Cu) とフォスフィンの一種であるトリフェニルフォスフィン $P(C_6H_5)_3$ の錯体を入れた容器7内を通過させた所定流量の水素ガスを加えて原料となし、他方、ZnSe化合物を構成するSe元素を含む原料であるセレン化水素 (H_2Se) が充填されているガスボンベ6より、ガス流量コントローラ12を介して所要量を供給し、これにガス流量コントローラ11から所定流量の水素ガスを加えて原料として、上記のジエチル亜鉛およびシクロペンタジエニル銅・トリフェニルフォスフィン錯体を含む原料ガスと共に、気相で反応容器1内に導入する。反応容器1内には、GaAs基板3が基板ホルダ2の上に配置されていて、高周波加熱コイル4により所定の温度に加熱され、化学気相反応により銅を含むp型伝導性のZnSe化合物半導体の単結晶膜がGaAs基板上に形成される。GaAsとZnSeの格子定数の不整合は1%以下であり、良好な単結晶膜が形成できる。この格子定数の不整合

— 9 —

に加熱したシクロペンタジエニル銅・トリフェニルフォスフィン錯体の容器7を通過した1000/分の水素ガスとを、11/分の水素ガスに混合希釈した後の原料ガスを反応容器1内に導く。同時に、水素ガスで希釈した5容積%セレン化水素ガス10000/分の原料ガスをさらに11/分の水素ガスに混合希釈した後、反応容器1内に導き、400℃の温度に加熱されたGaAs基板3上に吹きつけることにより銅を含むZnSe単結晶膜を1時間あたり2μmの速度で成長させた。成長の際には、Seの空孔の発生を抑制するような条件を採用することが重要であり、このためにはSeを含む原料を十分多量に供給し成長が常にZnを含む原料の供給で律速される状況が必要であるが、このような条件はSeを含む原料の供給量をZnを含む原料の供給量に比しモル比で3倍以上にすることで容易に実現できた。この条件は他のⅡb-Ⅱb族化合物半導体膜を成長させる場合にも適用される。得られたZnSe単結晶膜の表面は、良好な表面が形成され、結晶性も銅を添加しない場合と同等であり何ら問題は

— 10 —

なかった。また、ZnSe単結晶膜の抵抗は、添加物を含まない場合およびVb族元素であるPやAsを含む場合には $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗値であったのに対し、シクロペンタジエニル銅・トリフェニルフォスフィン錯体原料として銅を添加した場合には数 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低い抵抗値を示した。p型キャリア濃度は 10^{17} 個/ cm^3 であり、正孔移動度は室温で約 $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であり、良好なp型伝導性を示した。さらにフォトルミネッセンス特性は、従来のようなVb族元素であるPやAsを添加した場合には第2図の曲線15に示すように青色以外の発光が支配的になるのに対し、本実施例の場合である銅を添加した試料の発光スペクトルは第2図の曲線16に示すごとく、青色発光(約470 nm付近)のみが強い極めて良好な結果が得られた。

以上の本発明の実施例において、不純物添加用のIb族化合物としてシクロペンタジエニル銅・トリフェニルフォスフィン錯体の例を挙げたが、この他にIb族元素として銅、銀または金を有し、アルキル基としてメチル、ヘキシニル、イソブテニ

ル基を有する炭化水素または炭化水素とアミンの錯体、例えばヘキシニル銅 $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cu}]$ 、イソブテニル銀 $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHAg}]$ 、トリメチル金・エチレンジアミン錯体 $[2\text{Au}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]$ などにおいても、また銅を含む金属キレート化合物である銅ポルフィリン、銅フタロシアニン、銅TONQなどを原料として用いても本実施例と同様に、Ib族の不純物添加が可能であることを確認した。

次表に代表的な化合物の特性を示す。いずれも常温常圧で固体であり昇華性を有する。融点の示されていない物質は溶融する前に分解する物質である。これらの原料を前記実施例に示した容器7内に収容し、融点又は分解温度以下の温度に保持して昇華させキャリアガスにより反応容器に導く。反応容器内で各化合物は分解して、Ib族元素がIIb-Vb族化合物半導体膜に添加される。反応容器内でのこれらの化合物の分解のしやすさはIb族の添加の効率を決める。分解温度の高い化合物では効率の低下を補償するために容器7に流すキャリアガス流量を増加させる必要がある。

- 11 -

- 12 -

表 Ib族元素の添加に用いる化合物

分類	名前	常温・常圧で	昇華性	融点の	分解温度(°C)
炭化水素化合物	ヘキシニル銅	固体	有	140	—
錯体を形成した炭化水素化合物	トリメチル金・エチレンジアミン錯体	固体	有	—	94
	シクロペンタジエニル銅・トリエチルフォスフィン錯体	固体	有	122	—
	シクロペンタジエニル銀・トリフェニルフォスフィン錯体	固体	有	—	75
金属キレート化合物	銅ポルフィリン	固体	有	—	—
	銅フタロシアニン	固体	有	—	580(昇華)
	銅テトラシアノキノジメタン(銅TONQ)	固体	有	—	—

前記実施例ではIIb-Vb族化合物の例としてZnSeの場合の例を挙げたが、これ以外のIIb族とVb族元素からなる化合物半導体として、ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, CdTeなどの二元系以上の化合物半導体膜の製造においても本発明の方法が適用できる

ことは言うまでもない。

〔発明の効果〕

以上詳細に説明したごとく、本発明のIIb-Vb族化合物半導体膜の製造方法によれば、添加する不純物としてIb族元素を用いさらに膜成長に際してVb族原料を十分に供給するため、従来のVb族元素を不純物として用いた場合に問題となるVb族空孔の発生による補償効果を抑制することができる。その結果として、本発明の化合物半導体膜は青色発光を示す商品質のp型伝導性の化合物半導体膜となる。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例において用いたZnSe単結晶膜の製造装置の構成を示す系統図、第2図は本発明の実施例において形成したZnSe単結晶膜の77Kの温度におけるフォトルミネッセンス特性を示す図である。

1…反応容器、2…基板ホルダ、3…GaAs基板、4…高周波加熱コイル、5…バブラー容器、

- 13 -

- 14 -

6…セレン化水素のガスボンベ、7…容器、8,
9, 10, 11, 12…ガス流量コントローラ、
13…排気口、14…水素ガス、15…P濃度
 10^{15} 個/cmの試料の発光スペクトル、16…Cu濃
度 10^{19} 個/cmの試料の発光スペクトル。

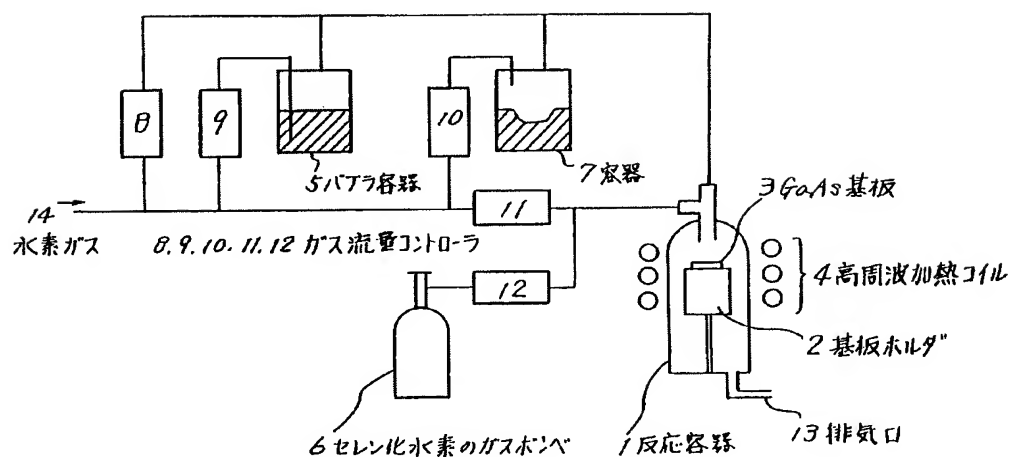
代理人

日本電信電話株式会社研究開発本部内

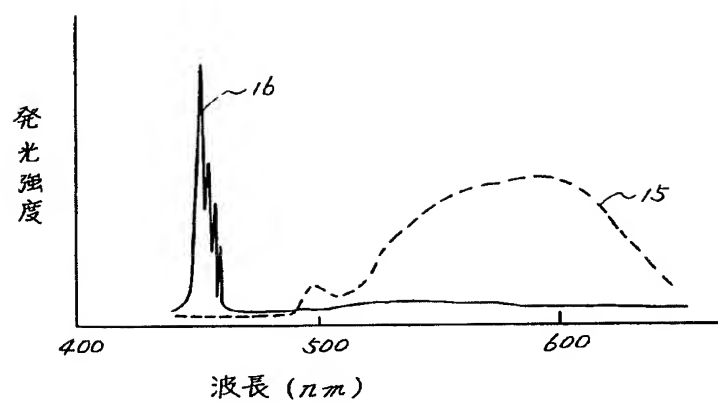
弁理士 澤井敬史



— 15 —



第 1 図



第2図